

Санкт-Петербургский государственный университет
Физический факультет
Кафедра фотоники
Лаборатория «Свободных молекул и молекулярных кристаллов»



Выпускная квалификационная работа на соискание степени бакалавра по
направлению «Физика»

«Ван дер Ваальсовы комплексы N₂I₂»

Работу выполнила:

Онищенко София Сергеевна

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., проф.

Правилон Анатолий
Михайлович

Рецензент:

д. ф.-м. н., проф.

Иванов Владимир
Александрович

Санкт-Петербург

2018

Содержание

| | |
|---|-----------|
| 1. Введение..... | 3 |
| 2. Обзор литературы..... | 6 |
| 3. Теоретическое описание видов предиссоциации..... | 10 |
| 4. Техника эксперимента и методика анализа экспериментальных данных..... | 11 |
| 4.1. Экспериментальная установка и методика проведения эксперимента..... | 11 |
| 4.2. Определение спектроскопических характеристик ИП состояний из анализа спектра возбуждения люминесценции..... | 16 |
| 4.3. Анализ спектров люминесценции..... | 25 |
| 5. Обсуждение полученных экспериментальных данных..... | 32 |
| 6. Выводы..... | 35 |
| 7. Список литературы..... | 36 |

1. Введение

Экспериментальные и теоретические исследования Ван-дер-Ваальсовых (ВДВ) комплексов крайне важны для решения многих задач в таких областях, как современная химическая и молекулярная физика. Межмолекулярные ВДВ взаимодействия в газовой фазе в существенной мере ответственны за формирование свойств атмосферы Земли и других планет, в процессах переноса энергии возбуждения и фотохимических реакциях в неупругих столкновениях или слабосвязанных комплексах.

Интерес к изучению ВДВ комплексов, с одной стороны, вызван тем, что они оказались идеальными модельными системами для понимания динамики переноса энергии. С другой стороны, эти комплексы рассматриваются как удобные модельные системы для исследования слабосвязанных межмолекулярных взаимодействий.

Простейшие ВДВ комплексы состоят из атома инертного газа (Rg – rare gas) и двухатомной молекулы. Среди них, Rg -дигалоген системы ($RgHal_2$), спектральные характеристики и динамика которых были хорошо изучены как экспериментально, так и теоретически с момента пионерской работы группы D.H. Levy [1].

На основе исследования таких систем было разработано множество простых моделей, строящихся на парных взаимодействиях, которые в той или иной мере описывали основные особенности структуры и динамики малых трехатомных комплексов, неадиабатических процессов переноса энергии. К настоящему времени уже появилось множество работ, демонстрирующих ограниченность такого подхода к описанию больших молекулярных систем, в которых требуется учет многочастичных и нелокальных взаимодействий. Существуют некоторые методы, в которых учитываются такие взаимодействия, однако такие методы крайне ресурсоемки и неприменимы для больших систем. Развитие фотохимии, методов квантового контроля, в свою очередь, потребовало точного описания таких систем в возбужденных состояниях, учета неадиабатических эффектов.

Решение выше поставленных задач, а именно точного описания многочастичных систем, привело к тому, что в настоящее время активно исследуются комплексы, состоящие из нескольких атомов инертных газов и молекул дигалогенов в основных электронных и валентных состояниях (Rg_2I_2 , $HeRgI_2$, Rg_2IBr , где $Rg = He, Ne, Ar$), а также структура комплексов дигалогенов MI_2 с молекулярными партнерами $M = N_2, CO, NO, O_2, NH_3$ в основных электронных состояниях [2-6]. При рассмотрении химических реакций и фотоиницированных процессов в таких кластерах межмолекулярные потенциалы, несмотря на малость их энергии по сравнению с энергией внутренних молекулярных взаимодействий,

оказывают огромное влияние на электронную структуру молекул за счет многократного увеличения числа взаимодействующих частиц.

Из всего вышесказанного становится очевидным несомненный фундаментальный и прикладной интерес для фотохимии и фотофизики в изучении влияния слабосвязанных взаимодействий на структуру и динамику электронно-возбужденных молекулярных систем, процессов внутримолекулярного и межмолекулярного обмена энергией возбуждения. Однако, анализ электронно-возбужденных состояний осложнен необходимостью учета неадиабатических эффектов, а развитие теории для описания структуры и динамики таких состояний невозможно без сравнения с экспериментальными результатами, которые к настоящему времени разнородны и фрагментарны. Поэтому, актуальным становится вопрос об адекватном экспериментальном описании слабосвязанных взаимодействий, которое в свою очередь необходимо при построении теоретических моделей, учитывающих неадиабатические эффекты и взаимодействия более высоких порядков, чем двухчастичные.

В задачу настоящей работы входит:

1. Экспериментальное исследование структуры комплексов диалогенов с простыми молекулярными партнерами, на примере слабосвязанного комплекса N_2I_2 , в основном и электронно-возбужденных состояниях.

В большинстве своем, теоретические расчеты проводятся для слабосвязанных комплексов галогенов с молекулярными партнерами в основных электронных состояниях, и лишь некоторые методы позволяют описать электронно-возбужденные. Поэтому на данный момент сопоставить теорию с экспериментом оказывается возможным только для основного состояния и для ограниченного набора молекулярных характеристик. Таким образом, экспериментальные исследования электронно-возбужденных состояний позволят получить значительно больше информации о строении и динамике таких комплексов.

2. Анализ процессов внутримолекулярного и межмолекулярного перераспределения энергии возбуждения: колебательная и электронная преддиссоциации, внутримолекулярная колебательная релаксация.

В ряду молекулярных партнеров в комплексе помимо процессов внутримолекулярного перераспределения энергии возможны также процессы межмолекулярного переноса энергии возбуждения. Например, было показано для молекулы I_2 , что в столкновениях возможна резонансная потеря энергии возбуждения I_2 с одновременным колебательным возбуждением партнера [7-9]. Также было продемонстрировано, что такие слабосвязанные комплексы в ионно-парных (ИП) состояниях являются удобными модельными системами для исследования неадиабатических взаимодействий. В отличие от наблюдаемых валентных состояний, электронная преддиссоциация ИП состояний приводит к образованию не атомарных

фрагментов, а молекулы I_2 в различных электронных состояниях, анализ колебательной структуры которой позволит получить более детальную информацию о динамике распада комплексов.

3. Определение спектроскопических параметров комплексов N_2I_2 в ионно-парном состоянии $E0^+_g$, и валентных состояниях, а именно энергии связи (binding energies) в ИП (D^0_E), валентном (D^0_B) и основном (D^0_X) состояниях комплекса и некоторых спектроскопических констант, а также заселённостей колебательных уровней электронных состояний – продуктов электронной преддиссоциации комплексов $N_2I_2(E0^+_g)$.
4. На основе полученных данных построение модели для описания динамики данной системы при возбуждении комплекса в ИП состояние.

2. Обзор литературы

Для изучения ВДВ комплексов используется методика с использованием техники сверхзвукового молекулярного пучка. Поясним, почему для таких исследований удобен данный метод.

Известно, что для комплексов неприменимо исследование при комнатных температурах, так как в таком случае изучение комплексов затрудняется сложностью и перегруженностью получаемых экспериментальных спектров, ведь при таких высоких температурах заселяется широкий диапазон энергетических уровней. При этом полосы возбуждений и люминесценции могут перекрываться с переходами в свободной молекуле йода, которые, в свою очередь, намного интенсивнее вследствие малых относительных концентраций комплексов.

Именно по этой причине для изучения процессов ВДВ комплексов широко используется метод молекулярных сверхзвуковых пучков. Ряд работ, обзоров и книг посвящено методу охлаждения в сверхзвуковых струях и конструкции сверхзвуковых клапанов, начиная с первой работы А. Kantrowitz и J. Grey [10].

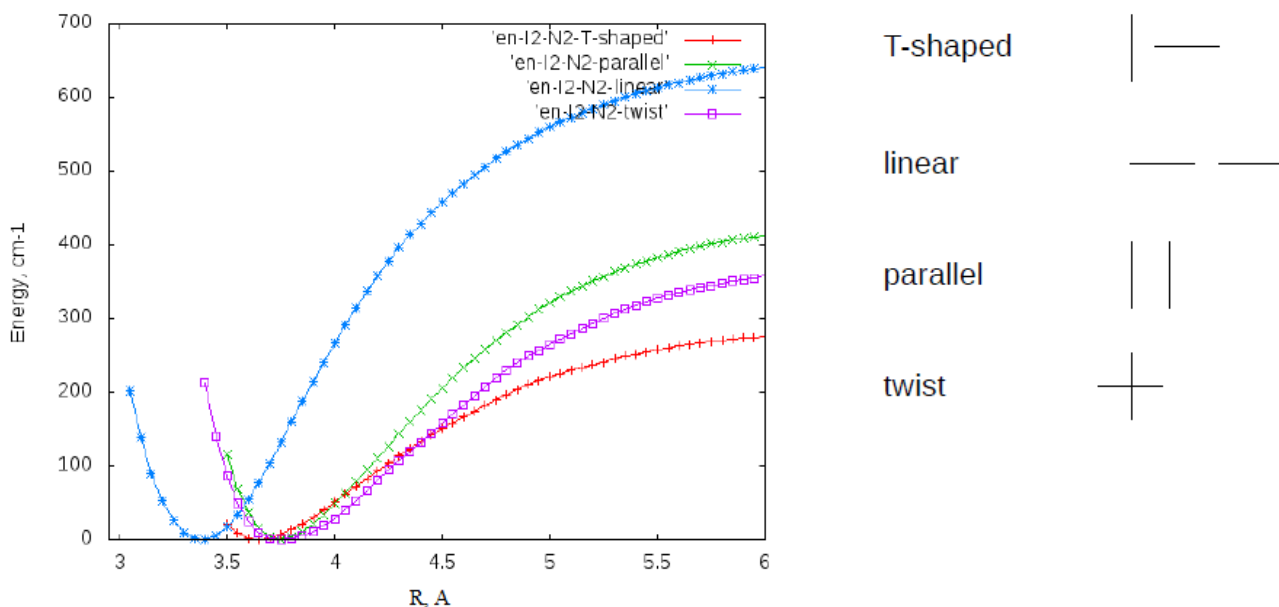


Рис. 1 Возможные конфигурации ВДВ комплексов $N_2I_2(X)$, рассчитанные Кеворкянцем Р.Э.

Исследованию ВДВ комплексов молекул галогенов с атомами инертных газов посвящено большое количество работ, как экспериментальных, так и теоретических, где

исследованы спектроскопические характеристики и динамика данных систем. Из теоретических расчётов известно, что эти комплексы имеют несколько устойчивых геометрических конфигураций, отвечающих локальным минимумам поверхности потенциальной энергии. Начиная с первой работы научной группы D.H. Levy [1], эти комплексы остаются привлекательным и удобным объектом для построения теоретических моделей, а также для изучения слабосвязанных соединений в молекулах и динамики мономолекулярных реакций. Во многих работах экспериментально были определены такие параметры некоторых комплексов, как энергии диссоциации, времена жизни, квантовые выходы люминесценции продуктов колебательной преддиссоциации ВДВ комплексов [11,12]. Несколько работ также посвящено детальному теоретическому анализу поверхностей потенциальной энергии комплексов, а также динамике их распада [12-14].

Объектом исследования в настоящей работе выбран слабосвязанный комплекс N_2I_2 . Данный комплекс изучался и ранее. Например, в работе D. Beattie [15] исследуются комплексы KrI_2 , N_2I_2 в Ридберговских состояниях с последующим сравнением с ArI_2 . Для этих исследований применялся электронный спектрометр, состоящий из 4 компонентов: вакуумная камера, импульсное сопло, через которое в камеру попадал сверхзвуковой молекулярный пучок, ионно-электронная оптика, 40 см времяпролетный масс/электрон-спектрометр с детектором. Лазерная система состояла из неодимового лазера Nd: YAG (Quanta Ray DCR2-A) и двух лазеров на красителях (Quanta Ray PDL-2 and PDL-3). В экспериментах для изучения комплекса N_2I_2 лазерный луч получали накачкой лазеров на красителях основной гармоникой твердотельного неодимового лазера Nd : YAG (длина волны $\lambda_f = 532$ нм), а сложение двух компонент производилось с помощью KDP кристалла. Газ-носитель, используемый для получения N_2I_2 , представлял собой смесь азота (300 Торр) и аргона (400 Торр), которая впоследствии проходила через резервуар, содержащий твердый йод (нагретый для получения достаточного давления паров).

В работе D. Beattie были проведены расчеты энергии связи комплексов в основном состоянии для двух наблюдаемых в этом эксперименте устойчивых геометрических конфигураций (linear и trapezoidal). Так были получены следующие значения энергии связи: $D^0_X = 153$ см⁻¹ – конфигурация linear, а для конфигурации trapezoidal - $D^0_X = 259$ см⁻¹. Таким образом, оценивая значения энергии связи для двух конфигураций, группа Beattie заключает, что наиболее устойчивой конфигурации соответствует trapezoidal с симметрией C_{2v} . Также они делают попытку объяснить природу межмолекулярного взаимодействия. Так как аргон имеет меньшую поляризуемость $\alpha(Ar) = 1.6411 \cdot 10^{-24}$ см³, чем молекула азота N_2 $\alpha(N_2) = 1.7403 \cdot 10^{-24}$ см³, они делают вывод, что увеличение связи в комплексе N_2I_2 в сравнении с комплексом ArI_2 вызвано различием в поляризациях. Но также они предполагают, что

увеличение связи, возможно, вызвано тем, что в комплексе N_2I_2 наряду с дисперсионным вступает в силу квадрупольное взаимодействие.

Эти интересные предположения стали одной из причин, почему мы заинтересовались изучением комплекса N_2I_2 , а так как комплекс ArI_2 хорошо изучен, то представляется целесообразным получить оценку параметров для комплекса N_2I_2 , а затем сравнить их со спектроскопическими характеристиками ArI_2 . Исходя из такого анализа можно будет оценить природу межмолекулярного взаимодействия, а также подтвердить и уточнить или опровергнуть предложенную модель Beattie, увидеть, влияет ли на взаимодействие поляризуемость и вносит ли квадруполь-квадрупольное взаимодействие вклад в межмолекулярное, или же оно преимущественно зависит только от дисперсионного взаимодействия. Этим и многим другим можно объяснить наш интерес к исследованию слабосвязанного комплекса N_2I_2 .

Одно из основополагающих и первых исследований ВДВ комплексов N_2I_2 было проведено К. Johnson и D. Levy [16], где они определили верхнюю и нижнюю границы для энергии связи комплекса в основном ($X0^+_g$) и возбужденном валентном ($B0^+_u$) состояниях. Для проведения эксперимента использовали технику сверхзвукового молекулярного пучка. Смесь N_2 (1%) и He (99%) насыщались парами йода. Гелий выступал в качестве буферного газа. Комплексы формировались при расширении молекулярного пучка через сопло в рабочую камеру с давлением примерно 0.1 Торр. Охлажденный газ возбуждался лазерными пучками. Полученная таким образом флуоресценция фокусировалась на входную щель монохроматора, спектральное разрешение которого было 4 Å. В этой работе изучались возможные каналы диссоциации комплекса, которые первоначально возбуждались по йодной моде ($N_2I_2(B0^+_u, 21) \leftarrow N_2I_2(X0^+_g, 0)$). Затем, как сообщают К. Johnson и D. Levy, происходит перераспределение энергии в комплексе, то есть колебание по йодной моде перетекает в колебания по вандерваальсовой моде. В процессе такого перераспределения энергии происходит распад комплекса с образованием $I_2(B, 18)$, что соответствует потере трех квантов. Отсутствие колебательной преддиссоциации с потерей 1-го или 2-х колебательных квантов молекулы $I_2(B, v)$ указывает на то, что эти каналы энергетически закрыты. Следовательно, можно говорить, что энергия связи электронно-возбужденного N_2I_2 больше двух и меньше трех колебательных квантов йода. Это и было показано в работе К. Johnson и D. Levy. Следовательно, диапазон энергии связи в возбужденном состоянии (188 - 284) $см^{-1}$, а в основном состоянии (218 - 313) $см^{-1}$. В настоящей работе одной из основных задач стоит уточнение этих диапазонов, как в электронно-возбужденном, так и в основном состояниях.

Одним из важных этапов в изучении ВДВ комплексов является анализ спектров люминесценции, которые позволяют наблюдать излучение продуктов преддиссоциации и оценить заселённость колебательных уровней их электронных состояний.

ИП состояния имеют преимущественно кулоновский характер взаимодействия в широком диапазоне межъядерных расстояний. Это определяет бóльшую глубину потенциальных ям и бóльшие значения равновесных межъядерных расстояний, если сравнивать с валентными состояниями. Для каждого ИП состояния существует, по крайней мере, одно валентное состояние, в которое возможен оптический переход. Многие эмиссионные спектры таких переходов идентифицированы и детально изучены, что позволяет надёжно регистрировать люминесценцию из ИП состояний, а в сочетании с моделированием спектров люминесценции определять относительные заселённости этих состояний.

3. Теоретическое описание видов преддиссоциации

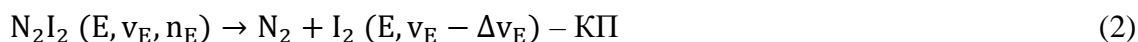
Для исследования динамики ВДВ комплексов необходимо наблюдение и изучение результатов колебательной и электронной преддиссоциации комплексов. Если говорить о валентных состояниях, то электронная преддиссоциация происходит вследствие замешивания дискретных энергетических уровней электронного состояния с континуальной областью другого, пересекающегося с ним состояния. Континуальная область характеризуется энергиями, лежащими выше предела диссоциации, это так называемые отталкивательные состояния. Такие переходы еще называют связанно-свободными.

В случае ИП состояний дело обстоит несколько иначе. Отличие заключается в том, что ИП состояния группируются в ярусы с очень схожими кривыми потенциальной энергии, которые образуют очень плотную вибронную структуру. И тогда электронная преддиссоциация осуществляется в связанные состояния с энергиями, лежащими ниже предела диссоциации, так называемый связанно-связанный переход.

Процесс колебательной преддиссоциации происходит в пределах одного состояния.

Все существующие каналы распада комплексов можно разбить на два: адиабатические – колебательная преддиссоциация (КП) и неадиабатические – электронная преддиссоциация (ЭП):

В настоящей работе реакции (1) и (2) имеют следующий вид:



В процессе (1) после оптического заселения $N_2I_2(E, v_E)$ происходит его распад на составляющие (продукты): молекулу азота и молекулу йода в других возможных ИП состоянии, откуда в свою очередь происходит люминесценция с осуществлением переходов в наиболее вероятные состояния. В процессе (2) преддиссоциация $N_2I_2(E, v_E)$ приводит к образованию молекулярного партнера и молекулы $I_2(E)$ в том же ИП состоянии с потерей определенного количества колебательных квантов.

4. Техника эксперимента и методика анализа экспериментальных данных

В данной главе будут рассмотрены особенности проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных, в частности выбор оптимальных условий проведения эксперимента. В главе будут последовательно представлены и обсуждены практическая реализация схемы возбуждения и регистрации спектров люминесценции, а также описана методика определения спектроскопических характеристик состояний из полученных спектров. Кроме того, здесь будут описаны процедуры моделирования спектров люминесценции.

4.1. Экспериментальная установка и методика проведения эксперимента

Поскольку энергия связи ВДВ комплексов очень мала, меньше, чем несколько сотен см^{-1} [17], для того, чтобы наблюдать и изучать такие объекты, необходимо охлаждать газовую смесь молекул или атомов до низких температур. Для этой цели используется техника сверхзвуковых молекулярных пучков. Данная методика позволяет получать газовый пучок молекул или атомов при низкой температуре за счёт адиабатического расширения в вакуумную камеру. Это даёт возможность образованию устойчивому существованию комплексов и созданию возможностей для изучения их динамических свойств. Благодаря такому методу, упрощается анализ получаемых экспериментальных спектров возбуждения и люминесценции, поскольку отсутствует заселение широкого диапазона энергетических уровней при высоких температурах, при которых полосы могут накладываться между собой и с переходами в свободной молекуле йода. Техника сверхзвуковых молекулярных пучков используется и в нашей лаборатории.

Для проведения такого рода исследований сотрудниками нашей лаборатории был создан лазерный люминесцентный спектрометр. Схема экспериментальной установки для получения ВДВ комплексов молекулы N_2I_2 в сверхзвуковом пучке представлена на Рис.2.

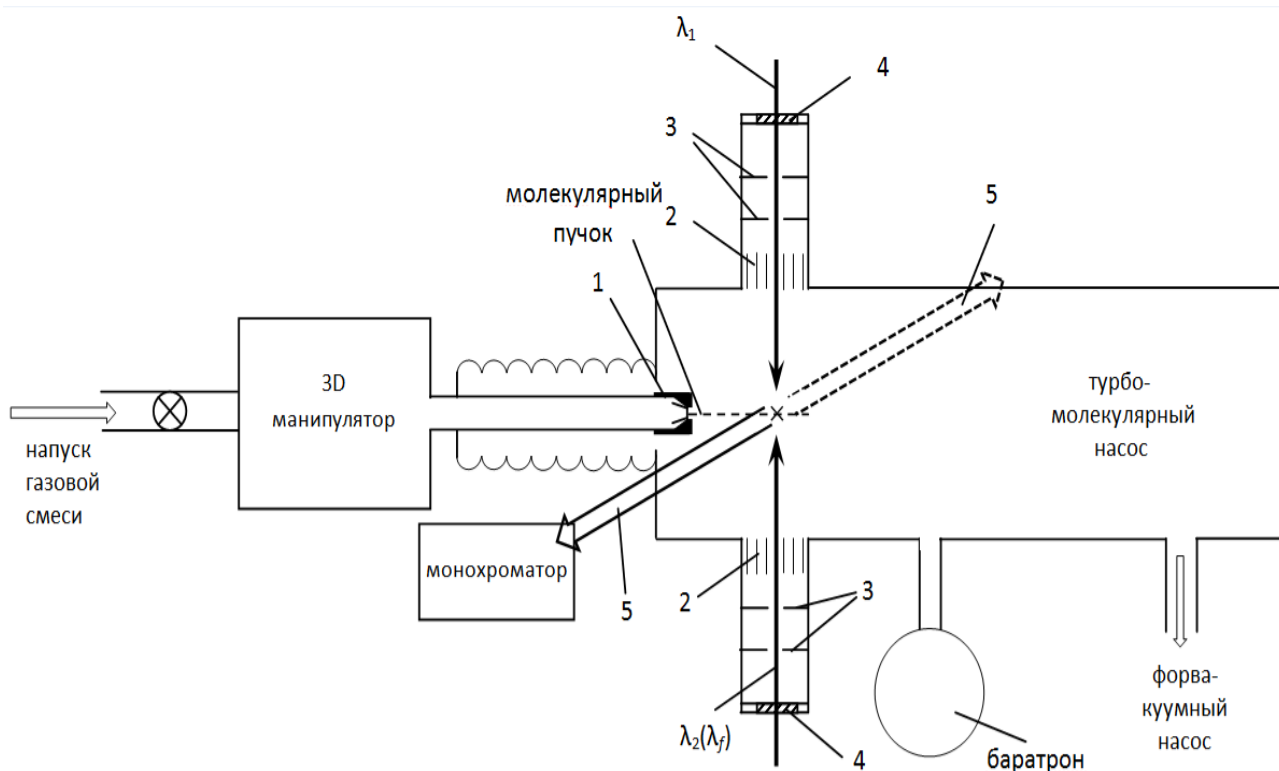


Рис.2. Схема лазерного люминесцентного спектрометра, использовавшаяся для заселения основного и ИП состояний ВДВ комплекса N_2I_2 . 1 – импульсный клапан, оснащенный сменными соплами (длительность импульса открытия клапана ~ 200 мкс), 2, 3 – почерненные перегородки и ловушки света, 4 – кварцевые окна, 5 – люминесцентные пучки, направленные к РМТ и монохроматору.

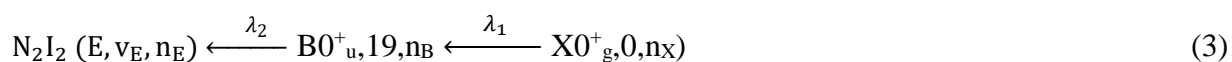
ВДВ комплексы $N_2I_2(X0^+_g)$ формируются в сверхзвуковом молекулярном пучке путем пропускания смеси буферного газа (He), N_2 и I_2 через импульсный клапан с соплом диаметром 1 мм в вакуумную камеру. Вакуумная камера оснащена чернеными перегородками и ловушками света для подавления рассеянного излучения лазера, что позволяет практически полностью убрать рассеянный свет в процессе эксперимента, и поддерживается при высоком вакууме, создаваемом турбомолекулярным насосом Pfeiffer HiPace1500 UC.

Смесь $He + N_2$ (1%) при $p = 35$ атм готовится в отдельной камере, затем она пропускается через кювету с кристаллическим йодом, нагретую до $80^\circ C$ (температура, необходимая для поддержания парообразного состояния йода, давление пара I_2 составляло ~ 10 Торр). Система напуска и импульсный клапан серии 9 (Parker Hannifin Corporation) поддерживаются при температуре $85^\circ C$ для предотвращения конденсации йода.

В процессе возбуждения комплекса может происходить перераспределение энергии таким образом, что колебания по одной моде перетекают в колебания по другой. При изучении электронно-возбужденных состояний слабосвязанного комплекса N_2I_2 имеют место переходы между ровибронными состояниями комплекса, соответствующими различным состояниям молекулы йода. Энергия валентных колебаний молекулы йода при взаимодействии молекулы

йода с партнером может перетекать в энергию межмолекулярных, ВДВ, колебаний. Так же, как и в ВДВ комплексах RgI_2 , правила предпочтения для оптических переходов в комплексе N_2I_2 оказались идентичны правилам отбора в гомоядерной двухатомной молекуле, ($g \longleftrightarrow u$, $\Delta\Omega = 0, \pm 1$), из основного четного (g) состояния возможно заселение нечетных (u) состояний. Кроме того, в соответствии с принципом Франка-Кондона, из основного состояния возможно заселение возбуждения состояний только вблизи равновесного межъядерного расстояния $R_e(X)$. Поэтому с развитием лазерной техники широкое распространение получил метод двойного оптического резонанса: возбуждение через промежуточное состояние при последовательном поглощении двух фотонов. Использование в качестве промежуточного состояния $B0^+_u$ делает возможным селективное возбуждение вибронных уровней ИП состояний симметрии 0^+_g и 1_g .

При изучении ИП состояния комплексов N_2I_2 использовалась такая техника двойного оптического резонанса. Заселение ИП состояний осуществлялось по следующей схеме:



Молекулярный пучок пересекался с двумя встречными перекрывающимися по времени лазерными лучами от двух перестраиваемых лазеров на красителе TDL90 ($h\nu_1$ и $h\nu_2$), накачиваемых второй гармоникой твердотельного неодимового лазера YG981C Nd: YAG (Quantel) (длина волны $\lambda_f = 532$ нм). Длительность лазерного импульса составляла ~ 8 нс, а спектральная ширина излучения $\sim 0,07$ см^{-1} ($h\nu_1$) и $\sim 0,13$ см^{-1} ($h\nu_2$). Расстояние между соплом и местом пересечения лазерных пучков было выбрано 10 мм. Частота генерации лазера $h\nu_1$ подбиралась таким образом, чтобы было возможно заселение комплексов $N_2I_2(B, 19, n_B)$. Комплексы $N_2I_2(B, 19, n_B)$ и продукты их колебательной диссоциации $I_2(B, 19 - \Delta\nu, n_B)$ уже возбуждались лазерным лучом $h\nu_2$. Выбранные таким образом условия были оптимальными для наиболее эффективного заселения ИП состояний, а, следовательно, и для получения максимальных сигналов люминесценции.

Схема заселения комплексов N_2I_2 в ИП состояниях (3) представлена на Рис.3:

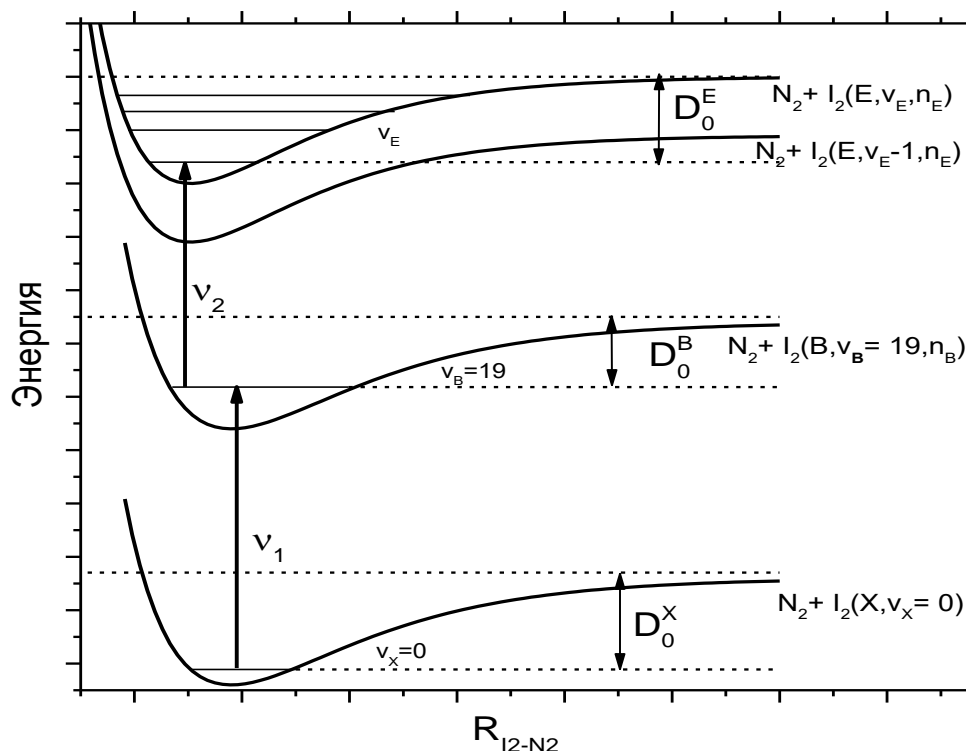


Рис.3. Поверхности потенциальной энергии ИП и валентных состояний N_2I_2 как функции $R_{I_2-N_2}$ межмолекулярного расстояния атома N_2 от центра масс I_2 .

Лазерное излучение $h\nu_2$ было получено путем смешивания основного выходного сигнала лазера на красителе и основной гармоники лазера ND:YAG-лазера, $1/\lambda_2 = 1/\lambda' + \nu_f$, где λ' и ν_f длина волны генерации TDL-лазера и волновое число основной гармоники соответственно, а сложение двух компонент производилось с помощью KDP кристалла. Длины волн $\lambda_1 = 1/\nu_1$ и $\lambda' = 1/\nu'$ измерялись с помощью измерителя длин волн (WS6 Ångstrom) с погрешностью 0,01 Å.

Излучение люминесценции фокусировалось кварцевым конденсором на входную щель монохроматора и регистрировалось с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-100, сигнал от которого поступал на вход АЦП.

Схема измерения была построена таким образом, что мы имели возможность измерять сигнал до прихода импульса и после. Вычитая первый из второго, нам удавалось существенно повысить точность измерения сигнала.

Данная конфигурация установки позволила регистрировать спектры люминесценции (при постоянных λ_1 и λ_2 , сканирование по $\lambda_{\text{люм}}$), спектры действия (сканирование λ_1 при постоянном λ_2) и спектры возбуждения люминесценции (сканирование λ_2 при постоянном значении λ_1).

При измерении спектров люминесценции использовался интегральный канал (ФЭУ-100) для отслеживания измерений интегральной интенсивности люминесценции и корректировки сигнала в спектральном канале. Полученный спектр перед обработкой корректировался на спектральную зависимость чувствительности системы конденсор/монокроматор/ФЭУ, которая была определена в дополнительных экспериментах.

По полученным спектрам люминесценции производилось компьютерное моделирование, из которых были получены колебательные распределения заселяемых вибронных уровней ИП состояний продуктов электронной предиссоциации комплексов.

Для понимания того, какой переход имеет место, измеряются временные зависимости интенсивности наблюдаемой люминесценции, благодаря которым можно определить времена жизни тех или иных электронно-возбужденных состояниях. Такие измерения проводились с использованием осциллографа Tektronix с полосой пропускания 1 ГГц и шагом дискретизации 200 пс с последующим моделированием.

4.2. Определение спектроскопических характеристик ИП состояний из анализа спектра возбуждения люминесценции

Важнейшей характеристикой молекулы является набор собственных значений энергии – совокупность электронно-колебательно-вращательных термов или ровибронных уровней электронного состояния. Связь между термами и наблюдаемыми в спектре поглощения и эмиссии частотами переходов можно записать при помощи комбинационного принципа Ритца:

$$\nu(n', v', J', n'', v'', J'') = E(n', v', J') - E(n'', v'', J'') \quad (4)$$

здесь n – колебательное число, определяющее электронное состояние молекулы, v – колебательное квантовое число, J – вращательное квантовое число. Индексом ' и '' обозначены верхнее и нижнее состояния в переходе, соответственно.

Одним из наиболее распространенных способов решения прямой и обратной спектроскопической задачи для двухатомной молекулы является метод Данхэма.

Но так как объектом изучения выбран четырехатомный комплекс, возникает вопрос, сможем ли мы применять описание энергетических уровней наиболее удобным для этого методом Данхэма к комплексу N_2I_2 . Если окажется, что можем, то это даст огромное упрощение в анализе экспериментальных данных.

Энергия связи в основном состоянии для $N_2(77410,5 \text{ см}^{-1})$ и для $I_2(12440,2 \text{ см}^{-1})$ [18] много больше энергии связи по вандерваальсовой моде, таким образом, мы можем рассматривать межмолекулярное взаимодействие, как взаимодействие внутри гетероядерной квазимолекулы. Тогда, при таком приближенном рассмотрении системы, оказывается возможным применение описания энергетических термов с помощью метода Данхэма.

При решении ядерного уравнения Шредингер Данхэм показал, что энергетические уровни молекулы могут быть описаны выражением, которое показывает зависимость энергии терма от колебательного и вращательного чисел:

$$E(n, v, J) = \sum_{i,j=0} Y_{ij} \left(v + \frac{1}{2} \right)^i (J(J+1))^j \quad (5)$$

Коэффициенты данного разложения Y_{ij} называются коэффициентами Данхэма.

Коэффициенты Данхэма отождествляются со спектроскопическими постоянными $Y_{10} \sim \omega_e$, $Y_{20} \sim \omega_e x_e$, $Y_{30} \sim \omega_e y_e$, $Y_{01} \sim B_e$, $Y_{11} \sim -\alpha_e$, $Y_{21} \sim \gamma_e$ и т.д. Как правило, анализ по Данхэму проводят не по формуле (4), а по ее упрощенному варианту, в котором отброшены слагаемые с Y_{ij} $i \neq 0, j \neq 0$, учитывающие колебательно-вращательное взаимодействие молекулы.

Представим, пренебрегая связыванием различных видов движения, полную внутреннюю энергию молекулы в следующем виде:

$$E(n, v, J) = T_e + G_v + F_j \quad (6)$$

Где T_e – энергия электронного возбуждения (\sim соответствует коэффициенту ряда Данхэма Y_{00}).

$G_v = \sum_i Y_{i0} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i$ – энергия колебательного возбуждения,

$F_j = \sum_j Y_{0j} (J(J+1))^j$ – энергия вращательного возбуждения, которую в настоящей работе мы не будем учитывать в виду того, что не ставим задачу описать вращательное распределение уровней, а также по причине малости величины по сравнению с энергией колебательного возбуждения. Таким образом, можем отбросить и слагаемые с Y_{ij} $i = 0, j \neq 0$.

В большинстве случаев величины Y_{ij} быстро убывают по мере возрастания i, j , поэтому для корректного счета энергии терма можно ограничиться несколькими первыми членами ряда. Таким образом, с учетом всего вышесказанного, мы можем записать ряд Данхэма в виде:

$$E(n, v) = \sum_{i=0} Y_{i0} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i = T_e + \sum_{i=1} Y_{i0} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i = T_e + \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (7)$$

Тут ω_e и $\omega_e x_e$ – частота колебаний и константа ангармоничности соответственно (спектроскопические константы, которые в настоящей работе будут оценены).

Таким образом, при анализе экспериментальных спектров представляется целесообразным получить набор спектроскопических констант.

В ходе эксперимента, описанного в разделе 4.1, был реализован метод двухступенчатого резонансного перехода (optical-optical double resonance, OODR), схема (3) которого для заселения ИП состояний также приведена в разделе 4.1.

Для реализации схемы возбуждения (3) необходимо было определить λ_1 , которая соответствует возбуждению комплекса из основного состояния $X0_g^+$ в валентное $B0_u^+$. Приблизительно положение полосы, соответствующее переходу $N_2I_2(B0_u^+ \leftarrow X0_g^+)$, известно из литературных источников, это является хорошим гарантом правильного отнесения перехода к изучаемому комплексу. На Рис.4. приведен такой спектр возбуждения.

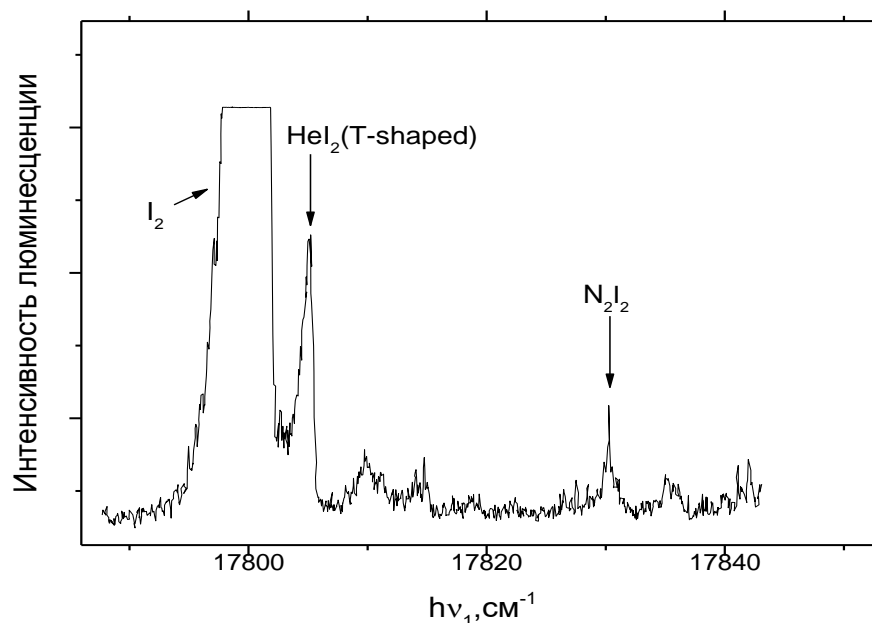


Рис. 4. Обзорный спектр возбуждения люминесценции молекул $I_2(B0^+_u)$ в области перехода $I_2(B0^+_u \leftarrow X0^+_g)$.

Из Рис.4 легко определяется λ_1 , которую для возбуждения ИП состояний необходимо фиксировать. Тогда, $\nu_1 = 10^8 / \lambda_1 = 17830,24 \text{ см}^{-1}$ или $\lambda_1 = 5608,4 \text{ Å}$.

Так как для создания молекулярного пучка использовалась смесь $\text{He} + \text{N}_2 + \text{I}_2$, то помимо переходов в чистой молекуле йода и в комплексе N_2I_2 возможны и другие переходы, вызванные возбуждением комплексов HeI_2 . Комплекс HeI_2 имеет несколько устойчивых конфигураций, которые хорошо изучены и их расположения в спектре возбуждения $B \leftarrow X$ известны. То есть при анализе спектра мы можем однозначно определить полосы, вызванные переходами в HeI_2 . На приведенном спектре самая интенсивная полоса соответствует переходу в чистой молекуле йода, затем переход в комплексе HeI_2 в так называемой T-shaped конфигурации, что известно из других работ, в частности, такой результат был получен в нашей лаборатории [19]. Далее в спектре возбуждения по энергии идут переходы в $\text{N}_2\text{I}_2(B \leftarrow X)$. Как уже говорилось, отстройка для изучаемого комплекса от чистой молекулы йода известна из литературы, что дает нам уверенность в правильности отнесения этой полосы. Таким образом, реализуется возбуждения люминесценции в комплексе $\text{N}_2\text{I}_2(B \leftarrow X)$. Для возбуждения комплекса в ИП состояния по технике двойного оптического резонанса, мы вставляли на максимум полосы, относящийся к переходу в N_2I_2 , определенного из спектра возбуждения люминесценции $B \leftarrow X$, фиксировали длину волны, и уже затем заселяли ИП состояния. Так как не все образовавшиеся в процессе возбуждения люминесценции комплексы

в состоянии $N_2I_2(BO^+_u)$ успевают развалиться, то становится возможным дальнейшее возбуждение валентного состояния в ИП.

Для реализации второго шага схемы возбуждения (3), фиксировалась λ_1 и производилось сканирование по λ_2 . На рисунке ниже (Рис. 5) приведен обзорный спектр возбуждения люминесценции в спектральной области перехода $I_2(E \leftarrow B)$ ($\nu_1 = 17830,4 \text{ см}^{-1}$):

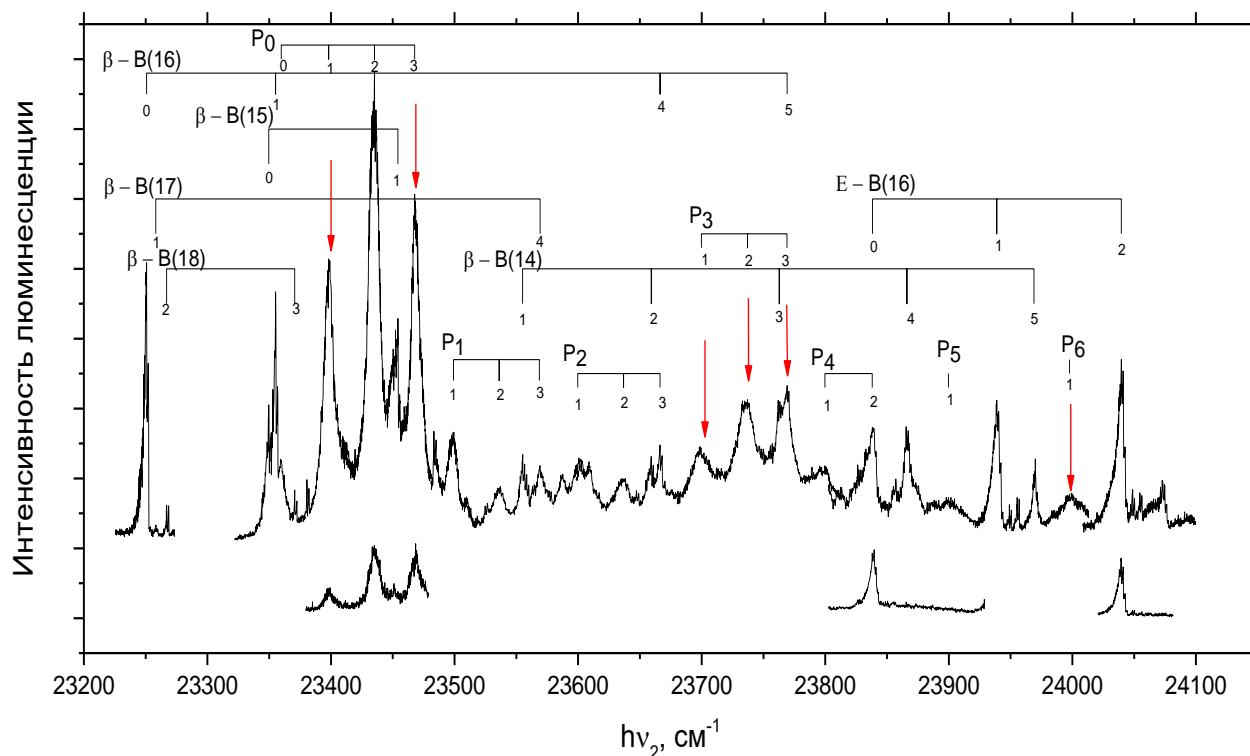


Рис. 5. Обзорный спектр возбуждения люминесценции в области перехода $I_2(E \leftarrow B)$. Полосы разделены на группы: переходы $\beta \leftarrow B$, $E \leftarrow B$ относятся к переходам в молекуле йода, остальные полосы, соответствующие переходам в комплексе объединены в прогрессии $P_\nu(n)$, где ν — валентная мода молекулярного йода, n — вандерваальсова мода. Красными стрелками отмечены полосы, на которых измерялись спектры люминесценции.

В этом спектре возбуждения люминесценции выделено 7 прогрессий, относящихся к переходам в комплексе, из анализа которых можно рассчитать ω_e , $\omega_e x_e$.

Определение ω_e , $\omega_e x_e$ осуществляется путем анализа энергий колебательных уровней верхнего ИП состояния $E(\nu, J')$, где ν' — любое, такое что $E(\nu', J')$ лежит ниже предела диссоциации. Их можно рассчитать с хорошей точностью, производя отнесение полос в связано-связанной части спектра возбуждения люминесценции по ν' и зная энергию вибронного уровня нижнего валентного состояния $E(\nu', J')$, с которого происходит возбуждение комплекса.

Необходимо было отделить электронно-колебательные переходы исследуемого комплекса от переходов в молекуле йода. Это возможно сделать, так как переходы в чистой

молекуле йода хорошо изучены, в том числе и в нашей лаборатории. По энергиям полос, не относящимся к переходам в молекуле йода, строятся так называемые прогрессии $P_v(n)$, где v – соответствует колебаниям валентной моды молекулярного йода, а n – по вандерваальсовой моде.

Отнесение полос к определенной прогрессии осуществлялось следующим образом. Выбирались наиболее интенсивные полосы, принадлежащие к переходам в комплексе. По максимумам полос определялись соответствующие значения энергий $E(v)$. А так как прогрессии объединяются в группы по валентной йодной моде, то разница между началами каждой из прогрессий определяется колебательным квантом молекулы йода в состоянии $E0_g^+$, который известен. То есть, зная начало одной из прогрессий, мы можем определить начало следующих прогрессий. Также известно, что сами прогрессии имеют приблизительно одинаковую структуру. То есть, зная положения полос в одной прогрессии, мы можем с большой достоверностью определить положения полос и в другой.

Принципиально процедуру экспериментального определения спектроскопических характеристик слабосвязанных ИП состояний из спектров возбуждения люминесценции можно разделить на три этапа:

- идентификация вибронных уровней состояний, соответствующих переходам в чистой молекуле йода;
- поиск неотнесенных полос в спектре;
- отнесения набора вибронных переходов по типам прогрессий.

Затем строилась зависимость полученных значений $E(v')$ от $(v'+1/2)$, соответствующих одной прогрессии, которая экстраполировалась полиномом второй степени вида:

$$G_v = T_e + \omega_e(v' + 1/2) - \omega_e x_e(v' + 1/2)^2 \quad (8)$$

Для экстраполирования выбирались наиболее явные и интенсивные прогрессии. Из спектра возбуждения люминесценции N_2I_2 ($E \leftarrow B$) видно, что такими прогрессиями являются P_0 и P_3 . Экспериментально рассчитанные таким образом спектральные характеристики представлены ниже в таблице:

Таблица 1. Рассчитанные по экспериментальным данным значения ω_e , $\omega_e x_e$.

| | ω_e | $\omega_e x_e$ |
|-------|------------|----------------|
| P_0 | 41,9 | 1,47 |
| P_3 | 41,6 | 2,25 |

Мы можем оценить энергию связи так же, как это сделали в своей работе К. Johnson и D. Levy [16].

В процессе двухступенчатого резонансного перехода на первом шаге возбуждался комплекс $N_2I_2(B0^+_{u, v_B} = 19, n_B)$ состояние, а затем комплекс $N_2I_2(E0^+_{g, v_E, n_E})$. Согласно работе К. Johnson и D. Levy, на первом шаге мы должны увидеть образование молекулы йода в состоянии $I_2(B0^+_{u, 16})$, то есть с потерей трех колебательных квантов. Из спектра возбуждения люминесценции $E0^+_{g} \leftarrow B0^+_{u}$ (Рис.5) можно заключить, что мы видим образование $I_2(B0^+_{u, 16})$ с последующим возбуждением в β – и E – состояния ($I_2((E, 0,1,2) \leftarrow (B, 16))$ и ($I_2((\beta, 0,1,4,5) \leftarrow (B, 16))$). Однако мы также видим и переходы $I_2(\beta \leftarrow (B, 17))$, $I_2(\beta \leftarrow (B, 18))$, что, на первый взгляд, явно противоречит полученным результатам К. Johnson и D. Levy. Тем не менее никакого противоречия нет, так как в процессе возбуждения возможны несколько способов образования молекула йода в электронно-возбужденных состояниях (B,18,17,16...). После возбуждения комплекса $HeI_2(B,19)$ в процессе перераспределения энергии возможен распад комплекса с образованием $I_2(B,18)$, который в свою очередь может сталкиваться с He и релаксировать с потерей одного, двух и так далее колебательных квантов. В связи с чем возможно образование $I_2(B, 17)$, $I_2(B, 18)$ с последующим возбуждением в вышележащие состояния, разрешенные правилами отбора. Из Рис.5 также видно, что переходы $I_2(\beta \leftarrow (B, 17))$, $I_2(\beta \leftarrow (B, 18))$ имеют очень слабые по интенсивности полосы, а переход $I_2(\beta \leftarrow (B, 16))$ имеет полосу значительно интенсивнее последних. Это может говорить о том, что природа этих переходов различна, и скорее всего $I_2(\beta \leftarrow (B, 16))$ образуется в процессе распада комплекса $N_2I_2(B,19)$.

Таким образом, по спектру возбуждения люминесценции $E \leftarrow B$ мы можем видеть, что происходит распад комплекса $N_2I_2(B,19)$ с образованием $I_2(B,16)$, что в свою очередь соответствует потере трех квантов. Следовательно, энергия связи валентного состояния N_2I_2 больше двух и меньше трех колебательных квантов йода. Таким образом, мы можем оценить диапазон энергии связи комплекса в возбужденном валентном состоянии ($B0^+_{u, 19}$), а так как основное, валентное и ИП состояния взаимно-однозначно связаны между собой, то и их диапазон энергий также:

$$I_2((B, 19) - (B, 17)) < D_0^B < I_2((B, 19) - (X, 16)) \quad (9)$$

Переходы в чистой молекуле йода хорошо изучены и известны. Таким образом, получаем для энергии связи в валентном состоянии:

$$188,6 \text{ см}^{-1} < D_0^B < 285,8 \text{ см}^{-1}$$

Видно, что, по нашим оценкам, рассчитанная «вилка» энергий в валентном состоянии очень близка к значению энергии связи, рассчитанному в работе К. Johnson и D. Levy: (188-284) см^{-1} .

Соотношение между энергиями связи основного состояния, валентного и ИП выражается в следующем виде:

$$v_1 - D_0^X = I_2((B, 19) - (X, 0)) - D_0^B$$

$$D_0^X = v_1 - I_2((B, 19) - (X, 0)) + D_0^B$$

$$D_0^E = D_0^B + I_2((B, 19) - (X, 0)) - v_2$$

Следовательно, получаем для основного, валентного и ИП состояний:

$$217,4 \text{ см}^{-1} < D_0^X < 314,6 \text{ см}^{-1}$$

$$188,6 \text{ см}^{-1} < D_0^B < 285,8 \text{ см}^{-1}$$

$$382,6 \text{ см}^{-1} < D_0^E < 479,7 \text{ см}^{-1}$$

Из следующего рисунка, приведенного для наглядного восприятия, становится понятным, откуда выводятся эти соотношения:

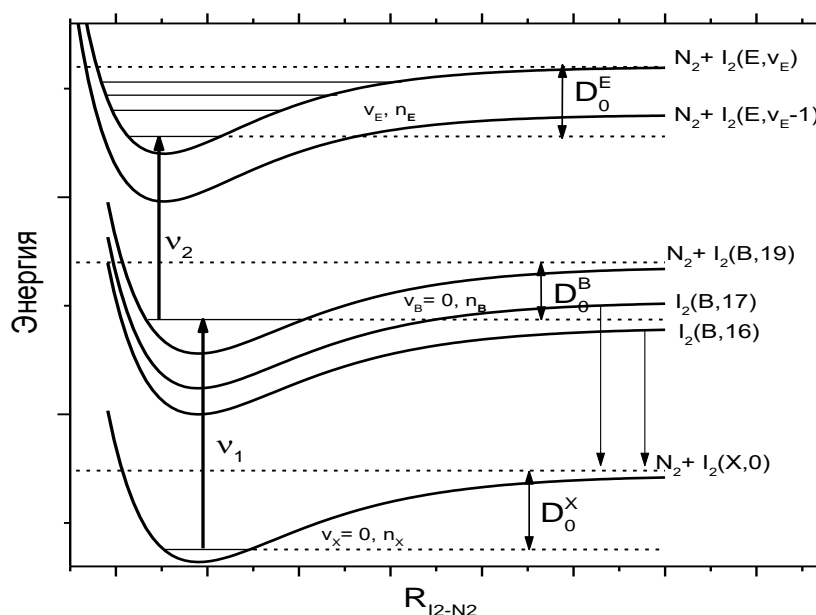


Рис.6. Схематическое изображение зависимостей потенциальной энергии ИП и валентных состояний N_2I_2 как функции расстояния $I_2 - N_2$.

Также по спектру возбуждения люминесценции можно провести качественный анализ изменения межмолекулярного равновесного расстояния комплекса при переходе из одного электронного состояния в другое. Об этом можно говорить по форме полос, соответствующих переходам в комплексе. Из Рис.5. видно, что полосы комплекса отличаются от полос молекулы йода по так называемым оттенениям либо в коротковолновую, либо в длинноволновую области. Вращательную структуру в эксперименте мы не наблюдаем, однако можем косвенно видеть колебательно-вращательное взаимодействие по образованию кантов и оттенков. Поэтому представляется целесообразным привести некоторую теорию по описанию данного процесса.

Линейчатая структура полос электронных-колебательных спектров обусловлена изменением вращательного состояния при электронно-колебательном возбуждении. В пренебрежении центробежными поправками частоты линий определены соотношением:

$$\nu = \nu_{v'v''} + B_{v'}J'(J' + 1) - B_{v''}J''(J'' + 1), \quad (10)$$

$$J', J'' = 0, 1 \dots$$

В (10) $\nu_{v'v''}$ – частота колебательного перехода.

Соответствующие переходы с изменением вращательного квантового числа $\Delta J = 1$ образуют *R-ветвь* линий с частотами:

$$\nu_R = \nu_{v'v''} + B_{v'}(J + 1)(J + 2) - B_{v''}J(J + 1) = \nu_{v'v''} + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2 \quad (9)$$

$$J'' = 0, 1 \dots$$

Переходы с $\Delta J = -1$ формируют *P-ветвь* линий с частотами:

$$\nu_P = \nu_{v'v''} - (B_{v'} + B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2, \quad (11)$$

$$J'' = 1, 2 \dots$$

Переходы с $\Delta J = \pm 1$ следуют из правил отбора. Из формул видно, что линии R-ветви лежат в высокочастотной относительно $\nu_{v'v''}$ области ($\nu_R > \nu_{v'v''}$), а линии P-ветви- в низкочастотной области ($\nu_P < \nu_{v'v''}$).

Вращательные постоянные двух комбинирующих электронных состояний могут отличаться заметно (десятки процентов) и в таких случаях слагаемое, квадратичное по J, при $J \gg 1$ становится сравнимым с линейным слагаемым.

Чаще $B_{v'} < B_{v''}$, что соответствует ослаблению связи и увеличению межатомного расстояния при возбуждении ($B \sim \frac{1}{r^2}$). Различие вращательных постоянных приводит к сгущению линий в полосе с образованием канта. При $B_{v'} < B_{v''}$ кант формируется в области больших частот (голубая область), а полоса отненена в область меньших частот (красная область). При обратном соотношении вращательных констант кант перемещается в низкочастотную область, и полоса отненена в голубую сторону. По тому, в какой ветви наблюдается кант, можно определить знак $B_{v'} - B_{v''}$ и, следовательно, знак изменения межатомного расстояния при электронном возбуждении.

Соотнесем все вышеперечисленные выкладки с экспериментальным спектром, представленным на Рис.5.

Если обратить внимание на электронные переходы в чистой молекуле йода ($\beta, 0,1,4 \leftarrow B, 16$; $\beta, 1,2,5 \leftarrow B, 14$; $E, 0,1,2 \leftarrow B, 16$), то можно заметить, что все полосы отненены в область меньших частот, а кант находится в голубой области, следовательно, $B_{v'} < B_{v''}$ и равновесное

расстояние $R_e(I_2)$ увеличивается. Этот результат хорошо согласуется со следующей диаграммой для кривых потенциальной энергии валентных и ИП состояний молекулы I_2 (Рис.7.):

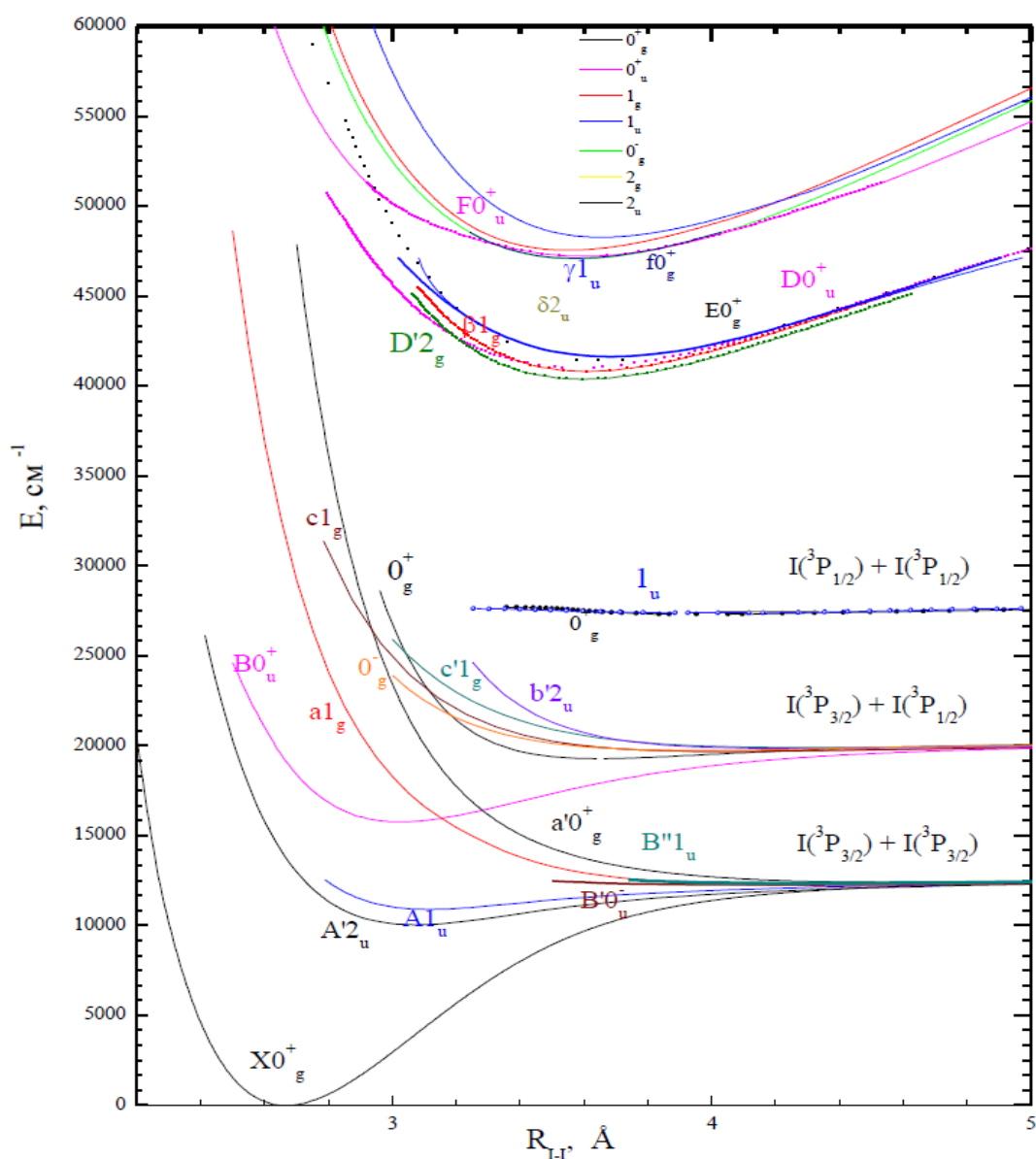


Рис. 7. Кривые потенциальной энергии валентных и ИП состояний молекулы I_2

Если обратить внимание на полосы, соответствующие электронным переходам в комплексе, то дело обстоит иначе. В этом случае отенение находится в голубой области, области больших частот. Следовательно, $B_{v'} - B_v > 0$ и при возбуждении происходит уменьшение равновесного расстояния $R_e(N_2I_2)$, то есть происходит уменьшение равновесного расстояния в ИП состоянии по сравнению с валентным.

4.3. Анализ спектров люминесценции

Помимо спектров возбуждения люминесценции, с помощью которых произведён анализ заселения промежуточного валентного $N_2I_2(B)$ и ионно-парного $N_2I_2(E)$ состояния комплексов, были также измерены спектры люминесценции, которые позволяют наблюдать излучение продуктов преддиссоциации и оценить заселённость колебательных уровней их электронных состояний.

Как уже упоминалось, регистрация спектров люминесценции происходит при фиксированных λ_1 и λ_2 и сканировании по $\lambda_{\text{люм}}$. Выбор соответствующей λ_2 осуществлялся из спектра возбуждения люминесценции, а именно выбором максимумов полос, относящихся к переходам в комплексе. На Рис (5) в разделе 4.2 они отмечены красными стрелками.

Так как в процессе перераспределения энергии в возбужденном состоянии комплекса $N_2I_2(E)$ происходит перекачка колебаний по валентной моде йода в колебания по вандерваальсовой моде, то в конечном счете колебания вандерваальсовой моды станут настолько сильными, что произойдет разрыв межмолекулярной связи. В результате чего, мы получим возбужденную молекулу $I_2(E, v_E)$ и невозбужденную молекулу N_2 . Энергия, необходимая для возбуждения колебаний в молекуле азота много больше, чем энергия возбуждения колебаний в молекуле йода, в связи с чем, мы не можем видеть люминесценцию, вызванную переходами между электронными состояниями азота, а видим лишь люминесценцию, отвечающую переходам в молекуле йода. Таким образом, спектр излучения, наблюдаемый в эксперименте, формируется переходами между верхним электронно-возбужденным состоянием йода $I_2(E, v_E)$ во все возможные нижележащие колебательно-вращательные уровни нижележащих состояний, для которых переход разрешен правилами отбора. При этом распределение интенсивностей в приближении Борна-Оппенгеймера для двухатомных молекул описывается формулой:

$$I_{v'}(\lambda) \sim N * \lambda^{-5} \{ \sum_{v'', J''} \langle v' J' | \mu(R) | v'' J'' \rangle^2 + \int \langle v' J' | \mu(R) | \epsilon \rangle^2 \}, \quad (12)$$

где N – это распределение по колебательно-вращательным состояниям для каждого из заселяемых состояний, варьируемое в процессе подгонки рассчитанного спектра к экспериментальному, λ – длина волны соответствующего перехода, R – межъядерное расстояние, а $\mu(R)$ – функция дипольного момента перехода. Первое слагаемое в (12) соответствует связано-связанным переходам, а второе – переходам на отталкивательную часть потенциала нижнего состояния, $|v' J' \rangle$ – волновая функция верхнего состояния, $|v'' J'' \rangle$ – волновая функция нижнего состояния, в случае, если оно лежит ниже предела диссоциации, а $|\epsilon \rangle$ – волновая функция состояния континуума.

Волновые функции состояний можно определить, решив уравнение Шредингера [4]:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \phi_{vJ}(R) + \left[E_{vJ} - U(R) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{J(J+1) - \Omega^2}{R^2} \right] \phi_{vJ}(R) = 0, \quad (13)$$

где E_{vJ} – собственное значение энергии, $U(R)$ – колебательный потенциал, а μ – приведенная масса молекулы. Последний член в скобках учитывает вращение двухатомной молекулы.

Уравнение (13) решается численно методом Нумерова-Кули [20] – волновое уравнение заменяется уравнением конечных разностей, которое решается итеративно.

Описанная выше процедура расчета спектров была реализована в написанной в нашей лаборатории программе COOLA.

Таким образом, зная вид КПЭ, спектроскопические константы верхнего и нижнего состояний, между которыми осуществляется переход, и функцию дипольного момента перехода на всем интервале межъядерных расстояний, в котором возможен переход, можно осуществить симуляцию экспериментального спектра. Совпадение экспериментального спектра, откорректированного на аппаратную функцию системы регистрации, определенную в отдельном эксперименте и расчетного спектра, выступает критерием корректности определенных характеристик электронных состояний.

Ниже на Рис.8. будут приведены экспериментальные спектры люминесценции и их модуляции, полученные в программе COOLA распределением заселённости по колебательным уровням, относящиеся к конкретным членам прогрессий.

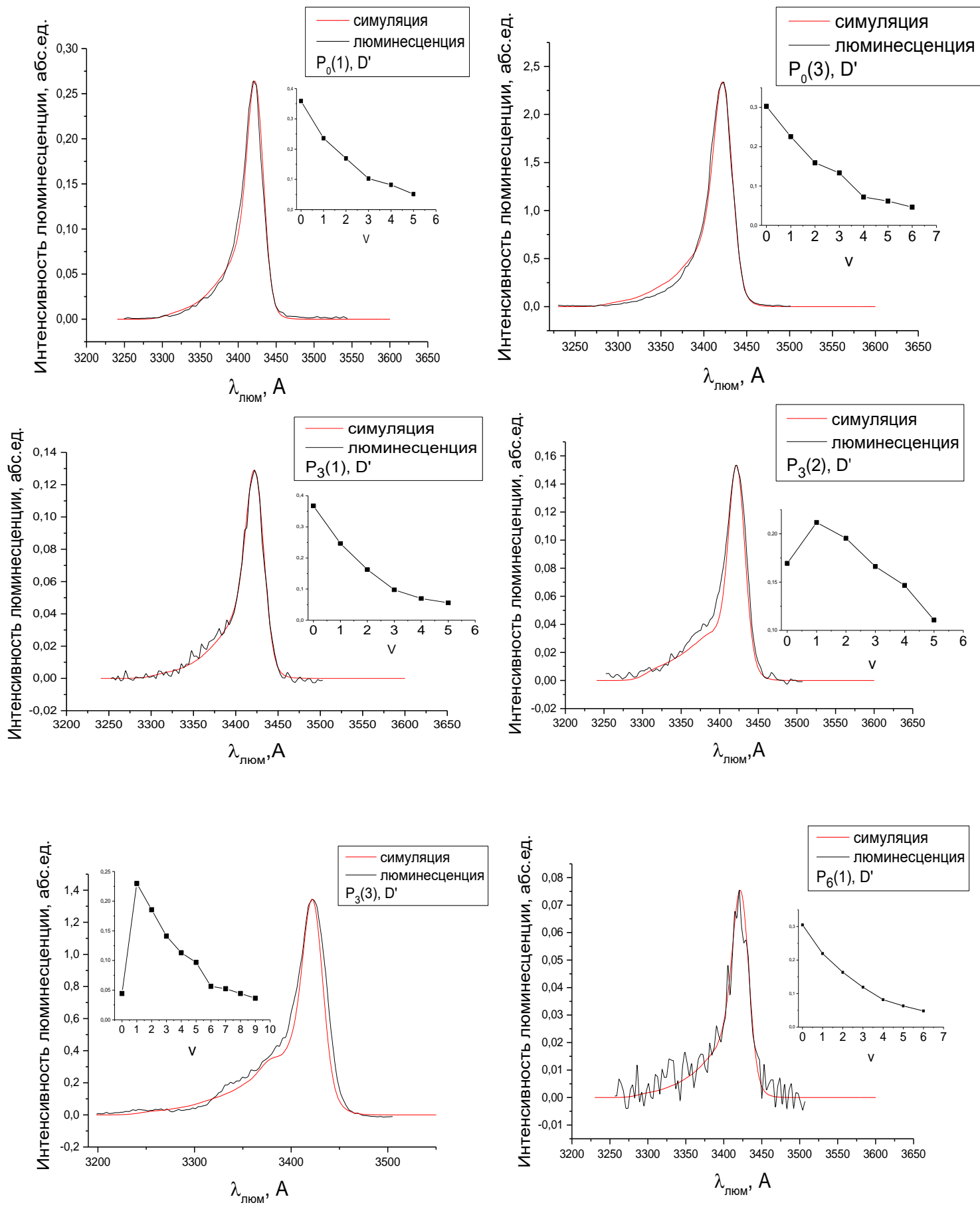


Рис.8. Экспериментальные спектры люминесценции вместе с их модуляцией

При моделировании возникли некоторые трудности с определением канала преддиссоциации в связи с тем, что формы спектров люминесценции $I_2(\beta \rightarrow A)$ и $I_2(D' \rightarrow A')$ очень похожи и находятся в одном спектральном диапазоне, что осложняет отнесение переходов в данной области. Поэтому пришлось проводить дополнительный эксперимент по измерению временных зависимостей с целью определения времени свечения перехода. Ниже приведены полученные временные зависимости на одном рисунке (Рис.9):

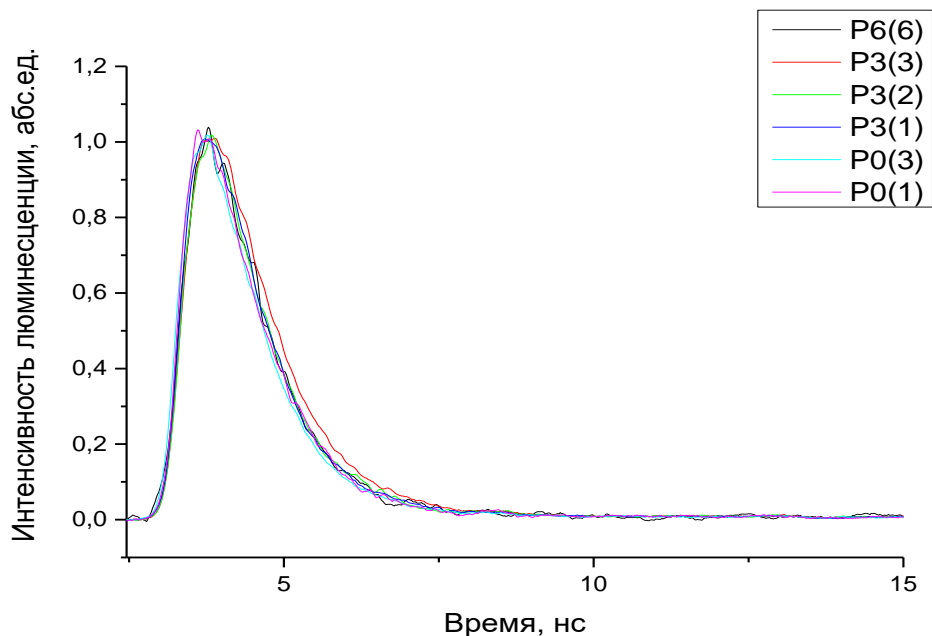


Рис.9. Временные зависимости для каждого перехода, приведенные на одном графике

Из рисунка видно, что все зависимости имеют идентичный вид, таким образом, мы можем сделать предположение, что времена жизни для состояний будут приблизительно одинаковыми.

Рассмотрим, например, переход на $P_0(1)$ и оценим его время жизни. Это можно сделать, построив для него временную зависимость, а затем аппроксимировать его в написанной для этого программе. На Рис. 10. представлена такая зависимость. На нижнем графике показано отклонение симуляции от экспериментального спектра. Видно, что симуляция достаточно точно описывает люминесценцию. Таким образом, было получено для $P_0(1)$ время жизни $\tau = 8,3$ нс, что существенно ближе к времени жизни D' , время жизни которого $\tau \approx 8,1$ нс, время жизни β – состояния $\tau \approx 11,7$ нс, что известно из литературных источников [21].

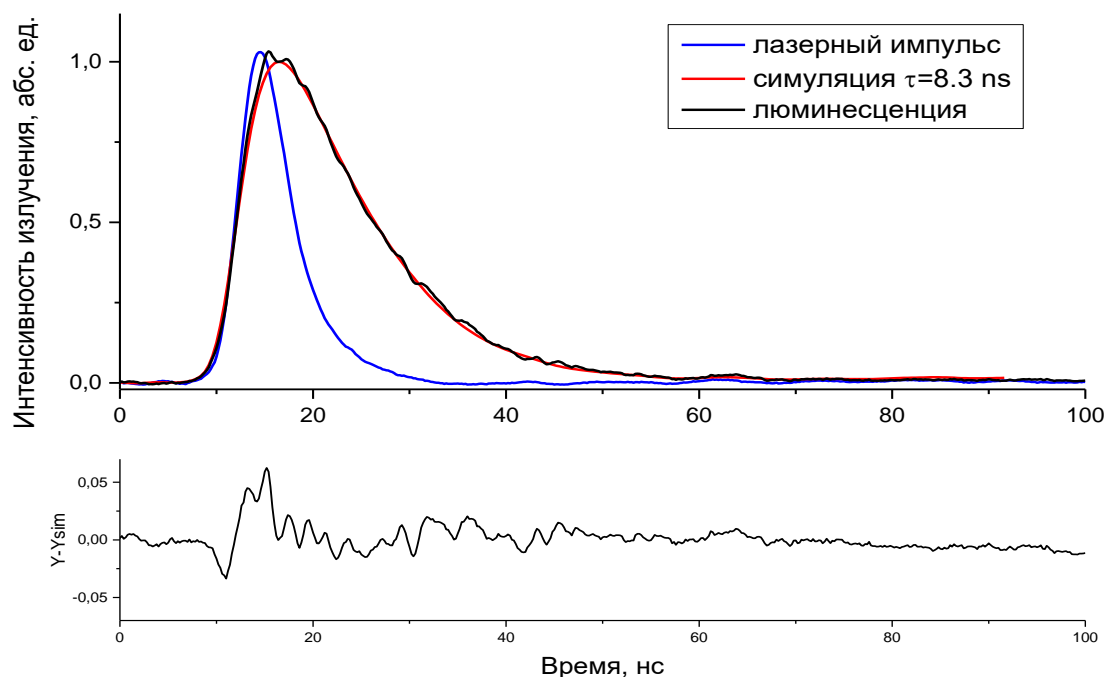


Рис. 10. Анализ временной зависимости для $P_0(1)$

Очевидно, что для остальных членов прогрессий время жизни будет приблизительно совпадать с временем жизни для $P_0(1)$, так как все измеренные спектры люминесценции имеют один вид (см. Рис. 9.).

Таким образом, в результате анализа временных зависимостей с целью определения времени свечения перехода было определено, что время жизни для всех переходов в данном эксперименте соответствует каналу преддиссоциации $D' \rightarrow A'$. Важно заметить, что в ходе эксперимента нам не удалось обнаружить люминесценцию $I_2(E \rightarrow B)$. Данный факт напрямую говорит об отсутствии канала КП, а наличие люминесценции $I_2(D' \rightarrow A')$ указывает на наличие ЭП.

Также в результате моделирования были получены колебательные распределения. Эти распределения дают информацию о заселении максимального колебательного уровня. Ниже приведена таблица со значениями максимальных колебательных уровней для каждого перехода, соответствующих прогрессиям:

Таблица 2. Значения максимальных колебательных уровней для соответствующих членов прогрессий

| Члены прогрессий | $P_0(1)$ | $P_0(3)$ | $P_3(1)$ | $P_3(2)$ | $P_3(3)$ | $P_6(1)$ |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $v^{D'}_{\max}$ | 5 | 6 | 5 | 5 | 9 | 6 |

Полученные колебательные распределения, а в частности значения, соответствующие заселению максимального колебательного уровня для каждого перехода, позволили уточнить диапазон значений энергии диссоциации комплекса в основном состоянии (вилка в 4.2), а вместе с ним и валентном (В,19), и ИП (Е,ν_Е). Для такой оценки диапазона энергии связи мы можем использовать не все члены прогрессий, так как в некоторых мы не видим заселения возможного максимального колебательного уровня, разрешенного в пределах первоначального диапазона энергий, полученного в разделе (4.2). Это, возможно, связано с тем, что в процессе диссоциации часть энергии возбуждения переходит в кинетическую энергию. На Рис.12 изображена энергетическая диаграмма колебательных уровней комплексов N₂I₂(Е), определённых из спектров возбуждения люминесценции, по отношению к ИП состояниям молекулы I₂. В данном случае, для оценки диапазона мы можем использовать лишь члены прогрессий Р₀(1), Р₀(3), Р₃(3), так как только в них максимальное значение колебательного уровня попадает ввилку энергий, определенного из спектра возбуждения люминесценции Е ← В. С учетом полученных значений максимальных колебательных уровней для этих переходов, мы смогли уточнить диапазон энергий основного, валентного и ИП состояний. Получены следующие значения:

$$283,2 \text{ см}^{-1} < D_0^X < 314,6 \text{ см}^{-1}$$

$$254,4 \text{ см}^{-1} < D_0^B < 285,8 \text{ см}^{-1}$$

$$448,3 \text{ см}^{-1} < D_0^E < 479,7 \text{ см}^{-1}$$

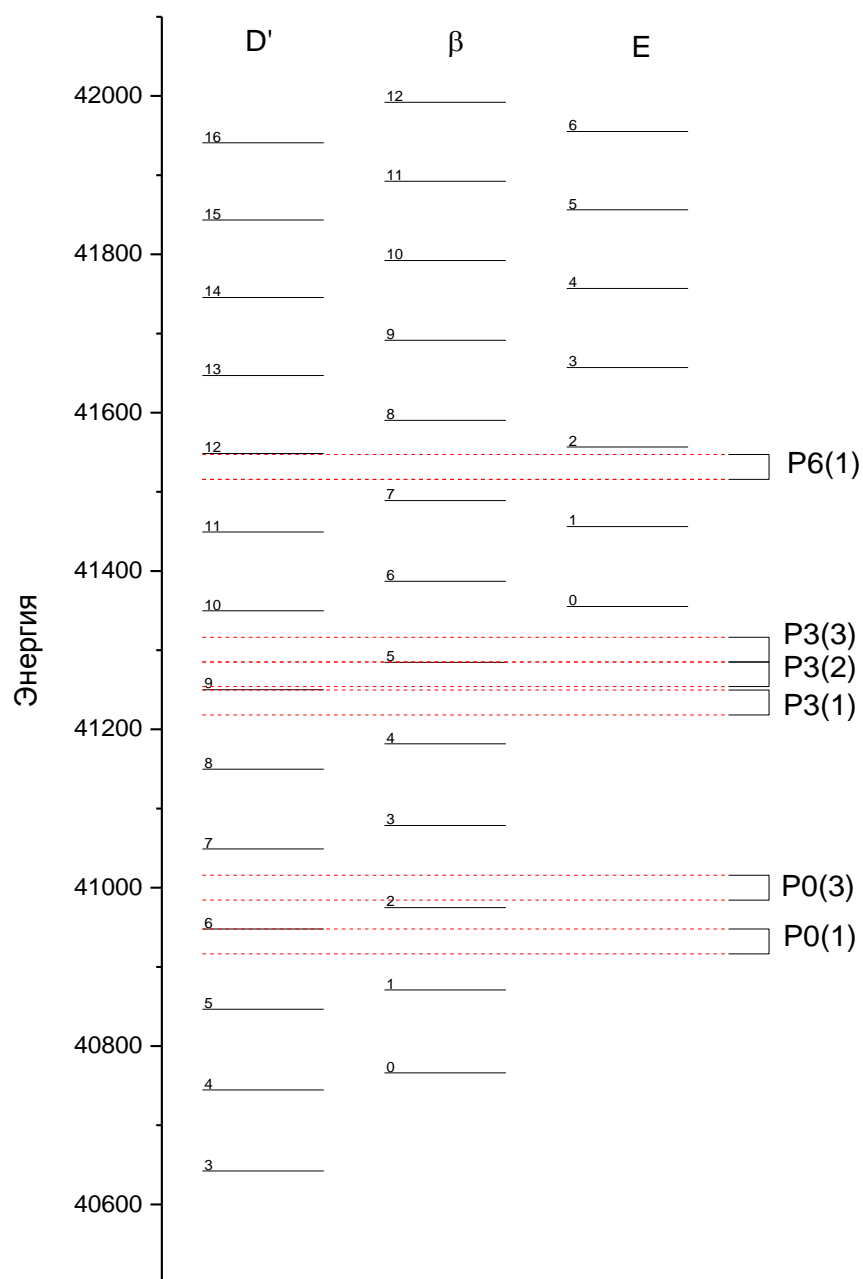


Рис.12. Энергетическая диаграмма колебательных уровней $I_2(D', \beta, E)$ и $N_2I_2(E, \nu_E)$

5. Обсуждение полученных экспериментальных данных

Каждое состояния относится к определенной группе симметрии, а, в свою очередь, каждой группе симметрии соответствуют свои правила отбора между переходами. Комплекс N_2I_2 имеет 4 устойчивые геометрические конфигурации: linear ($C_{\infty v}$), twist (C_{2v}), T-shaped (C_{2v}), parallel (C_{2v}). Каждой конфигурации соответствует свой локальный минимум на потенциальной поверхности. Эти сведения собраны в таблицу, где в последнем столбце рассчитана энергия связи в основном состоянии:

| | $D^0_{x_v}, \text{cm}^{-1}$ |
|----------|-----------------------------|
| Linear | 750 |
| Parallel | 274 |
| T-shaped | 188 |
| Twist | 258 |

Таблица 3. Энергия диссоциации для различных конфигураций комплекса. Это - результат квантово-химических расчетов Р.Э. Кеворкянца.

Так как мы получили единственный канал неадиабатической преддиссоциации, а именно D' , то мы можем сделать некоторые заключения о том, к какому типу симметрии может принадлежать комплекс N_2I_2 в возбужденном состоянии.

Неадиабатические переходы, то есть переходы с одной поверхности на другую, возможны только между термами одинаковой симметрии. Так как мы наблюдаем ЭП из $E(0^+_g)$ – состояния только в $D'(2_g)$, которые соответствуют в разных конфигурациях разным типам симметрии, то мы можем сказать, в какой конфигурации предпочтительнее находился комплекс. В работе [22] изучалась корреляция симметрии электронных волновых функций состояний I_2 ИП при возмущении с симметричным партнером, в частности и с азотом. Ниже приведена таблица, с полученными результатами этой работы:

| Free I_2 molecule | I_2 -M complex | | |
|---------------------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| State | $C_{\infty v}$ (linear) | C_{2v} (T-shaped) | C_s (bent) |
| $E0^+_g$ | 0^+ | A_1 | A' |
| $D0^+_u$ | 0^+ | $B_2 (B_1)$ | A' |
| $\beta 1_g$ | 1 | $A_2 \oplus B_2 (A_2 \oplus B_1)$ | $A'' \oplus A'$ |
| $D'2_g$ | 2 | $A_1 \oplus B_1 (A_1 \oplus B_2)$ | $A'' \oplus A'$ |
| $\gamma 1_u$ | 1 | $A_1 \oplus B_1 (A_1 \oplus B_2)$ | $A'' \oplus A'$ |
| $\delta 2_u$ | 2 | $A_2 \oplus B_2 (A_2 \oplus B_1)$ | $A'' \oplus A'$ |

Таблица 4. Корреляция симметрии электронных волновых функций состояний I_2 ИП при возмущении с симметричным партнером

Из таблицы видно, что если предположить, что комплекс находится в линейной конфигурации, тогда переход $E \rightarrow D'$ мы не можем видеть, так как состояния, участвующие в переходе, отличаются типами симметрии, а это противоречит правилам отбора по симметрии для неадиабатических переходов. Следовательно, комплекс находится не в линейной конфигурации. Если же допустить, что комплекс находится в конфигурации, соответствующей типу симметрии C_{2v} , то переход из E возможен в D' – и γ – состояния. Однако γ -состояние мы не видим. Но это легко объясняется тем, что это состояние находится сильно выше по энергетике и не заселяется. Такое предположение является вполне согласованным с экспериментом.

Если считать, что комплекс имеет тип симметрии C_{2v} , то возможны три конфигурации. Если сравнивать с теоретическими расчетами глубины потенциальной ямы и с нашими оценками энергии диссоциации для основного состояния ($283,2 \text{ см}^{-1} - 314,6 \text{ см}^{-1}$), то можно заметить, что для parallel и twist конфигураций значения очень близки. Можно заключить, что комплекс находится либо в twist, либо в parallel конфигурации.

В статье Beattie [15] также изучался комплекс N_2I_2 . Согласно полученным результатам потенциальная поверхность комплекса имеет минимумы при linear и trapezoidal = twist. Если опять же сравнить с теоретическими расчетами (таблица 3), то видно, что самая глубокая яма у linear, то есть linear является наиболее вероятной конфигурацией.

Однако при анализе экспериментальных данных в рамках предложенной модели мы сразу исключили конфигурацию linear. Во-первых, по полученным квантово-химическим расчетам энергия диссоциации в основном состоянии много больше энергии связи, полученных в ходе эксперимента. Во-вторых, переход в линейной конфигурации из ИП состояния $E(0^+_g)$ возможен только в $D(0^+_g)$, что видно из таблицы 4, а в эксперименте мы видим только D' , что опять же подтверждает тот факт, что мы не наблюдаем комплекс в рассматриваемой геометрической конфигурации.

В работе же D. Beattie схема возбуждения отлична от схемы, реализуемой в нашем эксперименте. Различие в том, что в эксперименте не заселялось валентное состояние, а сразу заселялось либо ИП, либо Ридберговские состояния (лежащие сильно выше по энергии). В таком случае реализуется связанно-связанный переход, и, разумеется, они увидят конфигурацию linear, которая, по их оценкам, имеет меньшую энергию связи в сравнении с twist. Исходя из наших теоретических расчетов (таблица 3), конфигурация linear имеет самый глубокий минимум.

Есть еще один параметр, а именно равновесное расстояние, качественный анализ которого проведен в разделе 4.1, также выступает в пользу предложенной выше модели. В разделе 4.1. было получено, что равновесное расстояние комплекса в ИП состоянии по

сравнению с валентным уменьшается. Таким образом, вполне вероятно, что при заселении валентного состояния мы попадаем в отталкивательную ветвь. Если бы мы заселяли, по аналогии с экспериментом Beattie, сразу ИП состояния, то мы бы также увидели конфигурацию linear, так как, скорее всего, наблюдали связанно-связанный переход (Е – состояния смещено относительно В – состояния, то есть смещена и отталкивательная ветвь ИП состояния).

Интересно также сравнить энергии связи комплексов N_2I_2 и ArI_2 в ИП состоянии. В настоящей работе было получено значение энергии связи для N_2I_2 ($448,3 - 479,7 \text{ см}^{-1}$), а для ArI_2 (410 см^{-1}) известно из литературы [23]. Эти значения очень близки, но у комплекса N_2I_2 энергия связи все-таки больше.

Сравним также поляризуемости для этих молекул: $\alpha(Ar) = 1.6411 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, $N_2 \alpha(N_2) = 1.7403 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, аналогично, значения очень близки между собой. Из соотнесения этих данных можно видеть, что существует некоторая взаимосвязь между поляризуемостью и энергией связи.

6. Выводы

В данной работе исследовались ВДВ комплексы молекулы N_2I_2 . Были проведены эксперименты по возбуждению ИП состояния $N_2I_2(E0^+_g)$, измерены спектры возбуждения люминесценции, спектры люминесценции для выяснения каналов ЭП и КП, заселённости колебательных уровней ИП состояний, временные зависимости для определения времени жизни изучаемого состояния.

В итоге были получены следующие результаты. Удалось произвести отнесение полос по прогрессиям ИП состояния, по которым оказалось возможным определить спектроскопические постоянные ω_e и $\omega_e x_e$. Также из спектра возбуждения люминесценции получена оценка для энергии связи комплекса в основном, валентном и ИП состояниях. Были более детально изучены 7 полос из полученных прогрессий посредством измерения спектров люминесценции. По измеренным спектрам люминесценции были определены каналы ЭП и КП: канал колебательной преддиссоциации отсутствует, а электронная преддиссоциация возможно лишь в D' – состоянии. Также по моделированию экспериментальных спектров удалось получить колебательные распределения, из анализа которых оказалось возможным уточнить энергию связи в основном, валентном и ИП состояниях.

В результате проделанной работы была получена информация о динамике ВДВ комплексов N_2I_2 , и по полученным данным построена модель для описания динамики данной системы при возбуждении комплекса в ИП состояние.

Одним из основных результатов данной работы является то, что мы определили наиболее вероятные конфигурации комплекса, а именно конфигурации *twist* и *parallel*. Дальнейшее построение модели данной системы, с более точным определением конфигураций и еще большим уточнением всех параметров, работа будущего. Несомненно, информация, полученная в ходе эксперимента, является важной для понимания процессов в ВДВ комплексах молекул галогенов с молекулярными партнерами и будет полезна при дальнейших исследованиях подобных объектов.

Список литературы

1. Smalley R.E., Levy D.H., Wharton L. The fluorescence excitation spectrum of the HeI_2 van der Waals complex // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64, № 8. P. 3266.
2. Sharfin W. et al. Energy distribution in the photodissociation products of van der Waals molecules: Iodine-helium complexes // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71, № 3. P. 1292–1299.
3. Kenny J.E. et al. The photodissociation of van der Waals molecules: Complexes of iodine, neon, and helium // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, № 2. P. 1109–1119.
4. Sands W.D., Bieler C.R., Janda K.C. Spectroscopy and dynamics of He_2Cl_2 : A quantum liquid cluster? // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 95, № 2. P. 729–734.
5. García-Vela A., Villarreal P., Delgado-Barrio G. Dissociation dynamics of $\text{I}_2 \cdots \text{Ne}_n$ van der Waals clusters ($n=1-9$): A quasiclassical approach // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 94, № 12. P. 7868–7874.
6. Gutmann M., Willberg D.M., Zewail A.H. Real-time dynamics of clusters. III. I_2Ne_n ($n=2-4$), picosecond fragmentation, and evaporation // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97, № 11. P. 8048–8059.
7. Prokhorenko V.I. et al. Coherent control of retinal isomerization in bacteriorhodopsin // Science (80-.). 2006. Vol. 313, № 5791. P. 1257–1261.
8. Pakhira S., Mondal B., Das A.K. Spectroscopic properties of $\text{I}_2\text{-Rg}$ ($\text{Rg} = \text{He, Ne, Ar}$) van der Waals complexes // Chem. Phys. Lett. 2011. Vol. 505, № 4–6. P. 81–86.
9. Pakhira S., Das A.K. Spectroscopy and dissociation of $\text{I}_2\text{-Rg}$ ($\text{Rg} = \text{Kr and Xe}$) van der Waals complexes // Theor. Chem. Acc. 2011. Vol. 130, № 1. P. 95–101.
10. Kantrowitz A., Grey J. A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical // Rev. Sci. Instrum. 1951. Vol. 22, № 5. P. 328–332.
11. Ray S.E. et al. Experimental and theoretical investigations of the $\text{He} \cdots \text{I}_2$ rovibronic spectra in the I_2 B-X, 20-0 region // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125, № 16. P. 1–9.
12. Boucher D.S. et al. Stabilization and rovibronic spectra of the T-shaped and linear ground-state conformers of a weakly bound rare-gas-homonuclear dihalogen complex: $\text{He} \cdots \text{Br}_2$ // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123, № 10. P. 104312.
13. Boucher D.S. et al. A combined experimental/theoretical investigation of the $\text{He} + \text{ICl}$ interactions: Determination of the binding energies of the T-shaped and linear $\text{He} \cdots \text{ICl}$ ($X, v'' = 0$) conformers // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. Vol. 6, № 23. P. 5275–5282.
14. Taylor M.A. et al. Competition between electronic and vibrational predissociation dynamics of the HeBr_2 and NeBr_2 van der Waals molecules // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132, № 10. P.

1–8.

15. Beattie D.A. et al. (2+1) REMPI spectra of the I₂–K and I₂–N₂ van der Waals complexes and the (2+1[prime]) ZEKE[ndash]PFI photoelectron spectrum of I₂⁺–Kr // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. Vol. 93, № 24. P. 4245–4251.
16. Johnson K.E., Levy D.H. The fluorescence excitation and dispersed fluorescence spectra of the van der Waals molecules I₂ N₂ and I₂ N₂ He // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74, № 2. P. 1506–1507.
17. Blaney B.L., Ewing G.E. Van Der Waals Molecules // Annu. Rev. Phys. Chem. 1976. Vol. 27, № 1. P. 553–584.
18. Фотопроцессы-в-молекулярных-газах-Pravilov(1).pdf.
19. Batur V.V. et al. The HeI 2 (ion-pair states) van der Waals complexes // Chem. Phys. Lett. 2016. Vol. 662. P. 250–256.
20. Cooley J.W. An improved eigenvalue corrector formula for solving the schrödinger equation for central fields // Math. Comput. 1961. Vol. 15, № 76. P. 363–374.
21. Lukashov S., Petrov A., Pravilov A. The Iodine Molecule. Cham: Springer International Publishing, 2018.
22. Akopyan M.E. et al. The approach-induced I₂(EO+g→/MDO+u) transitions, M = HE, Ar, I₂, N₂, CF₄ // Chem. Phys. 2001. Vol. 263, № 2–3. P. 459–470.
23. Batur V. V. et al. The RgI₂ (ion-pair states) van der Waals complexes // Eur. Phys. J. D. 2017. Vol. 71, № 9. P. 227.